

AN 1981:122590 CAPLUS
 DN 94:122590
 ED Entered STN: 12 May 1984
 TI Aromatic **polyamide** films
 PA Teijin Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF

JP 55-144050

DT Patent
 LA Japanese
 IC C08L077-10; C08L077-10; C08L063-00
 CC 36-6 (Plastics Manufacture and Processing)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 55144050	A2	19801110	JP 1979-51403	19790427
PRAI	JP 1979-51403		19790427		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 55144050	IC	C08L077-10IC C08L077-10IC C08L063-00

AB Arom. **polyamide** films contg. an epoxy compd. as a crosslinking agent showed increased elec. breakdown voltages. Thus, a blend of isophthalic acid-m-phenylenediamine-terephthalic acid copolymer [26876-90-4] contg. 3 mol% terephthalic acid unit 20, LiCl 4, triglycidyl isocyanurate (I) [2451-62-9] 0.6, and AcNMe2 80 parts was cast in films. The cast films were drawn 200% in two

directions

and heat-treated 10 min at 350.degree. to give films with elec. breakdown voltage 300 kV/mm, compared with 216 kV/mm for a film cast from a similar compn. without I.

ST **polyamide** film elec insulator; arom **polyamide** film crosslinking; triglycidyl isocyanurate crosslinking agent

IT Crosslinking agents
 (epoxy compds., for arom. **polyamides**, for increased elec. breakdown voltage)

IT **Polyamides**, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (arom., triglycidyl isocyanurate-crosslinked, films, with increased elec. breakdown voltage)

IT Electric insulators and Dielectrics
 (film, arom. **polyamide**, epoxy compd. crosslinking agents for elec. breakdown voltage improvement of)

IT **2451-62-9**
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
 (crosslinking agents, for arom. **polyamides**, for increased elec. breakdown voltage)

IT 53414-70-3
 RL: USES (Uses)
 (triglycidyl isocyanurate-crosslinked, films, with improved elec. breakdown voltage)

IT **26876-90-4**
 RL: USES (Uses)
 (triglycidyl isocyanurate-crosslinked, films, with increased elec. breakdown voltage)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—144050

⑪ Int. Cl.³
C 08 L 77/10
// (C 08 L 77/10
63/00)

識別記号

庁内整理番号
7019—4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月10日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 芳香族ポリアミドフィルムおよびその製造方法

5

⑮ 特 願 昭54—51403

⑯ 出 願 昭54(1979)4月27日

⑰ 発 明 者 佐々木英晴

岩国市尾津町1丁目28—3—30

⑱ 発 明 者 島田恵造

岩国市山手町3ノ1ノ40

⑲ 出 願 人 帝人株式会社

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑳ 代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1. 発明の名称

芳香族ポリアミドフィルムおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 芳香族ポリアミド系重合体とエポキシ基を有する化合物とからなる芳香族ポリアミド系フィルム。

(2) エポキシ基を有する化合物がシアヌル酸及び／又はイソシアヌル酸誘導体である特許請求の範囲第(1)項記載の芳香族ポリアミドフィルム。

(3) 芳香族ポリアミド系重合体に、エポキシ基を有する化合物を添加せしめ架橋処理をすることを特徴とする芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。

(4) エポキシ基を有する化合物がシアヌル酸及び／又は、イソシアヌル酸誘導体である特許請求の範囲第(3)項記載の芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電気的特性および物理的特性が改善された芳香族ポリアミドフィルムおよびその製造方法に関するものである。更に詳しくは、特定化合物を芳香族ポリアミドに配合して製膜したフィルムに延伸、紫外線照射及び／又は熱処理等の操作を施すことによつて電気的特性のみならず耐熱性・耐薬品性の著しく改善された芳香族ポリアミドフィルムを得る技術に関する。

芳香族ポリアミドは、すぐれた耐熱性及び機械的特性を有しており繊維、合成紙等の分野で各種の広い用途展開がなされ、近年特に注目されている高分子素材である。しかしその反面、ポリアミド系フィルムに比して絶縁破壊電圧及び耐熱性等において劣り、高性能フィルムとしては必ずしも満足すべきものではなく、高性能フィルム分野への用途展開のためにはこれら諸性能の向上が極めて重要な懸案となつており、新たな技術開発が切望されている状況にある。

かかる問題点を解決する一つの方法として

α-フェニレンイソフタルアミド系重合体フィルムの場合、長鎖脂肪族酸、フッ化若しくは塩化脂肪族カルボン酸またはメチル基をもつた芳香族炭化水素でフィルムを処理する方法；ハロゲン化芳香族炭化水素をこのフィルムに含有せしめる方法等が特開昭51-122160号、同51-122173号等の公報に開示されており、更にこのフィルムを2軸方向に延伸することによつて電気的性質を改良する方法等が特開昭52-56169、同52-152973号等で開示されている。

しかしこれらの方法はいずれも電気的性質、例えば絶縁破壊電圧の改善を目的としたものであり、耐熱性、耐薬品性向上にかかわる知見は示されていないばかりか、絶縁破壊電圧の改善もポリイミドフィルムに比較して必ずしも満足すべき水準の性能は得られていない。

本発明者はかかる観点を考慮して、芳香族ポリアミドフィルムの絶縁破壊電圧の向上および耐熱性、耐薬品性の向上をはかるべく鋭意検討

した結果、特定の化合物を芳香族ポリアミドフィルムに含有せしめ、次いで紫外線照射及び／又は熱処理を施すことによつて当該フィルムをすみやかに架橋せしめ、よつて絶縁破壊電圧の大幅な向上及び耐熱性耐薬品性が著しく向上する知見を得、本発明に到達したものである。即ち本発明は(1)芳香族ポリアミド系重合体とエポキシ基を有する化合物とからなる芳香族ポリアミド系フィルム。(2)エポキシ基を有する化合物がシアヌル酸及び／又はイソシアヌル酸誘導体である特許請求の範囲第(1)項記載の芳香族ポリアミドフィルム。(3)芳香族ポリアミド系重合体に、エポキシ基を有する化合物を添加せしめ架橋処理をすることを特徴とする芳香族ポリアミドフィルムの製造方法。

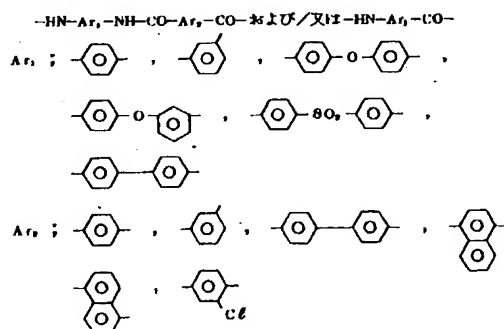
(4)エポキシ基を有する化合物がシアヌル酸及び／又はイソシアヌル酸誘導体である特許請求の範囲第(3)項記載の芳香族ポリアミドフィルムの製造方法に関する。

本発明にいう全芳香族ポリアミドとは次の一

- 3 -

- 4 -

般式で示される単位から構成される主鎖が実質的に芳香族基からなるものをいう。式中、 Ar_1 および Ar_2 は次に示すグループより選ばれるものである。



また、本発明にいう、芳香族ポリアミドには重合体構成単位の20モル多以下が上記の構成単位以外の構成単位より成っているものも含まれる。

本発明は下記の化合物群から選ばれた1種以上の架橋性化合物を前記芳香族ポリアミド系重合体に対して0.1～10重量部、好ましくは1

～5重量部の範囲で添加したフィルムを熱及び／又は紫外線等の処理を施すことによつて、該芳香族ポリアミドフィルムの機械的特性、特にフィルムの破断伸度の著しい低下を招くことなく、耐熱性を改善しうる点が大きな特徴である。

芳香族ポリアミドを高温長時間、あるいはリン酸又は硫酸で高温処理することによつて高分子解裂的な架橋反応を生ぜしめることができることはよく知られているが、該架橋反応を経た重合体フィルムは機械的物性が著しく低下し、実用性に欠けることも又、一般に知られているところである。しかるに本発明者らは下記の架橋性化合物群らを用いる事によつて極めて簡単な操作しかも工業的通常工程で実施可能な操作で、常温に於ける機械的特性を損うことなく耐熱性を改良し得たのである。

更に本発明の大きな特徴は、エポキシ基を有する化合物を架橋性化合物として使用することにより、紫外線照射等、特殊な方法を用いることなく熱処理のみでかつ短時間でしかもフィル

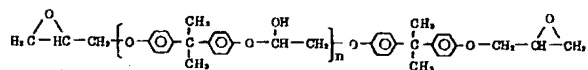
- 5 -

- 6 -

への劣化を招くことなく電気的性質、耐熱性、耐薬品性の著しく改善された芳香族ポリアミドフィルムが得られる点にある。

本発明方法に用いられるエポキシ基を有する化合物とは、これを満足するものであればいずれでも良いが、好ましくはエポキシ基以外の骨格が熱安定性のあるものである。さらに好ましくはエポキシ基を有するシアヌル酸又はイソシアヌル酸誘導体である。

該化合物として例えば



($n = 0 \sim 3$) で表わされるビスフェノール A 型ポリエポキシ化合物等があげられる。

又、分子内にエポキシ基を有するシアヌル酸又はイソシアヌル酸誘導体として、下記式で示される化合物群があげられる。

- 7 -

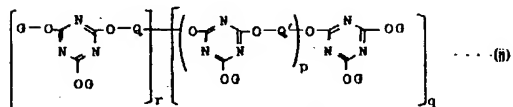
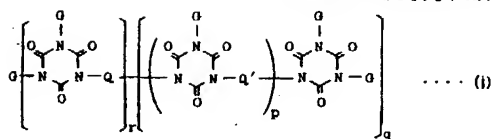
この様な (i), (ii) 式で示される化合物の例としては下記の化合物を例示することができる。

トリス(グリシジル)イソシアヌレート、ジ(グリシジル)メチルイソシアヌレート、ジ(グリシジル)エチルイソシアヌレート、エチレンビス[ジ(グリシジル)イソシアヌレート]、テトラメチレンビス[ジ(グリシジル)イソシアヌレート]、オキシジエチレンビス[ジ(グリシジル)イソシアヌレート]、ジ(グリシジル)アリルイソシアヌレート、トリス(グリシジル)シアヌレート、ジ(グリシジル)メチルシアヌレート、ジ(グリシジル)エチルシアヌレート、エチレンビス[ジ(グリシジル)シアヌレート]、テトラメチレンビス[ジ(グリシジル)シアヌレート]、オキシジエチレンビス[ジ(グリシジル)シアヌレート]、ジ(グリシジル)アリルシアヌレート等。

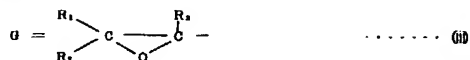
これらの化合物は例えば Kunstoffe 5, 5, 641 (1965) に示される方法により合成することができる。

- 8 -

特開昭55-144050(3)



但し、(i), (ii) 中において複数の Q は同一でも異なつていてもよく、且つ少なくとも 1 つは下記脚式であつて、残りは Q もしくは Q 中の一箇の基である。



〔但し、式中 R_1 , R_2 および R_3 は同一または異なる水素原子または有機基を示す。〕

Q は 2 ~ 4 箇の有機基であり、Q' は直接結合又は 2 箇以上の有機基であり、r は 0 又は 1、好ましくは 1、p は 0 ~ 10 の整数、q は 1 ~ 3 の整数である。

- 8 -

本発明の今一つの特徴は先に例示した下記構造をもつた化合物群



を本発明方法に用いたとき、その理由は明らかではないが得られた芳香族ポリアミドフィルムの絶縁破壊電圧が著しく向上することである。通常高分子フィルムに、異質添加剤を配合した時、絶縁破壊電圧は低下するのが一般的現象であつて、本発明の効果は全く予期しない驚くべき事である。

本発明のフィルムを製造するに当つて、芳香族ポリアミド重合体フィルムを得る方法としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド等のアミド系溶剤に前記芳香族ポリアミド系重合体を 10 ~ 25 重量百分溶解せしめた重合体溶液をガラス板又はベルト上に流延し、乾式、湿式または半乾半湿式の通

- 10 -

常の処方によつて製膜できる。この際、必要に応じて塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化マグネシウム、臭化リチウム、臭化カルシウムおよび臭化アンモニウム等の金属ハロゲン化物を重合体溶液に添加することも可能である。

金属ハロゲン化物を用いてフィルムを製造すると、得られたフィルムの透明性が改善される場合もある。金属ハロゲン化物を用いてフィルムを製造した場合には得られたフィルムを洗滌して十分に金属ハロゲン化物を除去する必要がある。

本発明フィルムに添加される特定の化合物は該フィルムを製造する際、重合体とあらかじめ混合しておくか、または用いるアミド系溶剤に所定量溶解して用いる事ができる。

次に本発明において該フィルムの架橋処理方法としては次の方法が示される。ここでポリアミドの分解点(Td)とは酸蒸気流中、10℃/分の昇温速度で測定したTGA曲線において検知される重量減少開始温度をいう。

-11-

ラスフィルターで伊過し、硫酸、ついで水で洗浄した後、不溶部の重量を秤量することにより行ない、元のフィルム重量に対する重量%で表わした。

不溶部が3%未満のフィルムは、耐熱性・耐薬品性の改善が見られない。好ましくは不溶部が5%以上となるように架橋されたフィルムが電気特性のみならず耐熱性・耐薬品性に優れたフィルムとなる。

本発明による架橋された芳香族ポリアミドフィルムは、優れた電気特性、耐熱、耐薬品性を生かし、電気絶縁材料等、幅広い用途に供することができる。

次に実施例をあげ、本発明を詳細に説明する。尚、実施例中の部はすべて重量部を示す。

実施例1~4

テレフタル酸単位を3モル%含むm-フェニレンイソフタルアミド重合体(NMP中で重合体濃度0.5g/dLで測定した固有粘度=1.35)

-13-

特開昭55-144050(4)

(A) 室温からポリアミドの分解温度(Td)以下の温度、好ましくは室温からTd-20℃の温度において紫外線を照射する方法。

(B) 250~Td-20℃の高温で定長熱処理する方法。

(C) 上記(A)及び(B)の組合せの方法。

があげられる。

紫外線照射する際には必要に応じて、ベンゾフェノン等の光増感剤を用いることも可能である。

更に該フィルムを1軸又は2軸方向に延伸した後、上記架橋処理を施すこともできる。これらの操作は、いずれも通常の方法で行われ、特別の操作は必要とせず、バッチ式・連続式のいずれも可能である。

本発明において架橋度の目安として96%濃硫酸に不溶な部分の重量を求めたがその方法はフィルムの試料120mgを約5mm角の断片に切り、攪拌棒付き溶解管に入れ、96%濃硫酸20mlを加え25℃で、2時間攪拌した後、ガ

-12-

20部、塩化リチウム4部、下剤の架橋剤0.6部およびジメチルアセトアミド80部からなる重合体溶液をガラス板上ドクターナイフで流延し、140℃、7分間乾燥した後、水中に浸漬し透明フィルムを得た。得られたフィルムを95℃の熱水中で2軸方向に逐次2倍に延伸した後、定長で乾燥し約15μ厚さの透明フィルムを得た。得られたフィルムを定長下350℃、10分間熱風乾燥機で熱処理を施した。得られたフィルムの電気絶縁破壊電圧、濃硫酸に対する不溶部の重量%を第1表に示した。

比較例1

架橋剤を含有せしめず他の条件を実施例1と同様にしてフィルムを得た。そのフィルムの電気絶縁破壊電圧、濃硫酸に対する不溶部の重量%を第1表に示した。

-14-

第 1 表

	架橋剤	絶縁破壊電圧 (KV/mm)	炭化不溶部 (%)	膜厚 (μ)
実施例 1	トリス(グリシジル) イソシアヌレート	300	55.0	14
" 2	トリス(グリシジル) シアヌレート	305	53.7	15
" 3	ジ(グリシジル)ア릴イ ソシアヌレート	298	43.0	11
" 4	ジ(グリシジル)ア릴 シアヌレート	280	48	15
比較例	なし	216	0.0	18

実施例 5

テレフタル酸単位を 3 モル多含む α -フェニレンイソフタルアミド重合体 (NMP 中重合体濃度 0.5 g/dl で測定した固有粘度 = 1.35) 20 部、塩化リチウム 4 部、トリス(グリシジル)イソシアヌレート 0.6 部およびジメチルアセトアミド 8.0 部からなる重合体溶液をガラス板上

- 15 -

比較例 2

架橋剤を含有せしめず他は実施例 5 と同様にして得たフィルムについてその結果を第 2 表に示した。

実施例 6 ~ 9

実施例 5 と同様にして、各種架橋剤をポリマーに対し 3 部含有せしめたフィルムを得、350℃で 10 分間熱風乾燥機により定長熱処理を施した。これらのフィルムの 300℃で、30 分間における熱収縮率を第 3 表に示す。

比較例 3

架橋剤を含有せしめず他は実施例 6 と同様にして得たフィルムについてその結果を第 3 表に示す。

- 17 -

にドクターナイフで流延し、140℃で 13 分間乾燥した後、水中に浸漬してフィルムをガラス板から剥離した。得られた透明フィルムを 95℃の熱水中で、2 軸方向に逐次 2 倍延伸した後定長下で乾燥し、25μ厚さの透明フィルムを得た。得られたフィルムを 350℃で 10 分間、熱風乾燥機で熱処理を施した後、250℃、500 時間の耐熱劣化テストを行なった結果を第 2 表に示す。250℃、500 時間後の値のカッコの中は、強度、伸度、ヤング率の保持率を示す。

第 2 表

	初 期 値			250℃、500時間後の値		
	強度 (kg/cm ²)	伸度 (%)	ヤング率 (kg/cm ²)	強度 (kg/cm ²)	伸度 (%)	ヤング率 (kg/cm ²)
実施例 5	17.6	101	376	17.3 (98.3%)	85 (84.2%)	333 (88.6%)
比較例 2	16.7	138	379	13.2 (79.0%)	106 (77.9%)	315 (83.1%)

- 16 -

第 3 表

	架橋剤	300℃の熱収縮率(%)
実施例 6	トリス(グリシジル) イソシアヌレート	1.3
" 7	トリス(グリシジル) シアヌレート	1.0
" 8	ジ(グリシジル)ア릴 イソシアヌレート	2.7
" 9	ジ(グリシジル)ア릴 シアヌレート	2.0
比較例 3	なし	17.3

実施例 10

テレフタル酸単位を 3 モル多含む α -フェニレンイソフタルアミド重合体 (NMP 中重合体濃度 0.5 g/dl で測定した固有粘度 = 1.35) 20 部、塩化リチウム 4 部、ジメチルアセトアミド 8.0 部、トリス(グリシジル)イソシアヌレート 0.6 部または 1 部からなる重合体溶液より実施例 6 と同様にして 25μ厚さの透

- 18 -

明フィルムを得た。このフィルムに2KW高圧水銀灯により紫外線を照射した後、350℃、10分間定長熱処理を行つた。この時の96多量酸に對する不溶部分の割合を第4表に示す。

比較例4

果糖類を含有せしめず他は実施例10と同様にして得たフィルムの結果を第4表に示す。

第4表

照射時間(分)	不 溶 部 份				
	0	1	3	5	10
トリス(グリシジル)イソシアヌレート 0.6部	17	36	50	61	51
トリス(グリシジル)イソシアヌレート 1部	77	80	82	—	—
比較例 4	0	0	0	0	1

- 19 -

た。このフィルムの絶縁破壊電圧、量産酸に對する不溶部の重量を第5表に示した。

比較例5

果糖類を含有せしめず他は実施例11と同様にして得たフィルムの結果を第5表に示した。

第5表

	絶縁破壊電圧 (KV/mm)	量産酸不溶部 %
実施例 11	257	35
比較例 5	204	1

実施例12

p-フェニレンジアミン単位を5モル多含むm-フェニレンテレフタルアミド重合体(H₂SO₄中で重合体濃度0.5wt%で測定した固有粘度=2.1)110部、塩化カルシウム49部、水15部、トリグリシジルイソシアヌレート0.3部、ジメチルアセトアミド29.8部およびN-メチ

- 21 -

実施例11

3,4'-ジアミノジフェニルエーテル3484g(0.0174モル)とパラフェニレンジアミン1882g(0.0174モル)とを塩化カルシウムを1.0wt%含有するN-メチル-2-ピロリドン150g中に乾燥N₂気流下に溶解し、0℃に冷却した後、激しく攪拌しながら、テレフタル酸ジクロライドの粉末0.91g(0.030モル)を速かに添加して35℃で5時間重合反応を行つた。その後塩化カルシウム1.95gを加えて副生塩酸を中和し、90℃で10時間攪拌を続行した。得られたポリマー溶液の重合体濃度は6.0wt%、塩化カルシウム濃度は2.3wt%、該ポリマーの η_{inh} は2.80であつた。このドープに、ポリマーに對し3wt%のトリス(グリシジル)イソシアヌレートを加えた重合体溶液を、加熱したガラス板上にドクターナイフで流延し、140℃10分間乾燥した後、水中に浸漬し透明フィルムを得た。得られたフィルムを定長下で乾燥し、350℃で熱処理を施し27 μ のフィルムを得

- 20 -

ル-2-ピロリドン53.8部からなる重合体溶液をガラス板上にドクターナイフで流延し、160℃8分間乾燥し、水中に浸漬してフィルムを剥離した。このフィルムを95℃熱水中で1.7倍2軸方向に、逐次延伸し定長乾燥後350℃で定長熱処理した。得られた26 μ の透明フィルムの絶縁破壊電圧、260℃、300℃に於ける熱収縮率は、それぞれ243KV/mm、0.6%、1.3%であつた。尚トリグリシジルイソシアヌレートを用いなかつた場合のフィルム物性はそれぞれ203KV/mm、3.2%、5.6%であり本発明の効果が顕著に認められた。

実施例13~15







実施例12と同様にして各種の芳香族ポリアミド及び果糖性化合物を用い、各種フィルムを製造した。得られたフィルムの性能は第6表に示した如く、いずれも本発明の効果が著しく認められた。

あわせて果糖性化合物を用いなかつた場合を

- 22 -

各実施例について比較例として示した。

第 6 表

実施例	芳香族ポリアミド		固有粘度	本発明の化合物	室温に於ける強度 (kg/md)	200℃300時間後の強度保持率(%)
	主たる Ar ₁	主たる Ar ₂				
13				トリスグリシジル イソシアレート 3wt%	30	85
比較例			3.1	ナシ	0	70
14				トリスグリシジル イソシアレート 3wt%	37	82
比較例			3.2	ナシ	0	68
15				トリスグリシジル シアレート 3wt%	25	84
比較例			2.2	ナシ	0	75

* H₂SO₄中重合体濃度0.5wt%に於ける固有粘度
いずれのフィルムも延伸は行っていない。

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 前田 純 博